

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-77103

(P2000-77103A)

(43) 公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | Z 4 G 0 6 6 |
| B 0 1 J 20/22 | | B 0 1 J 20/22 | B 5 H 0 2 9 |
| H 0 1 M 10/52 | 1 0 3 | H 0 1 M 10/52 | 1 0 3 5 H 0 3 1 |

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-244697

(22) 出願日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 西村 勝彦

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 吉川 正則

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

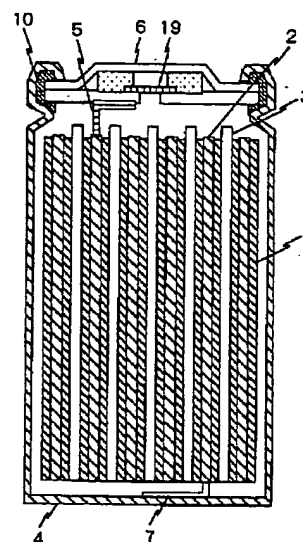
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池および機器

(57) 【要約】

【課題】 実際に電池が使用される高温環境においても、長寿命かつ自己放電率の小さなリチウム二次電池を提供することにある。

【解決手段】 捕捉物質を正極、負極、セパレータ、電解液に含有させることにより、リチウム二次電池内に存在する不純物や副生成物を除去する。

図 1



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極、リチウムイオンを含む電解質からなるリチウム二次電池において、該リチウム二次電池内部に発生する不純物または副生成物を吸収、結合あるいは吸着によって捕捉する機能を有する捕捉物質を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】請求項1において、前記捕捉物質が、陽イオンを含む不純物または副生成物を吸収、結合あるいは吸着によって捕捉する機能を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】請求項1において、前記捕捉物質が、フッ化物イオンを含む不純物または副生成物を吸収、結合あるいは吸着によって捕捉する機能を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】請求項1において、前記捕捉物質が、コバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、銅イオンまたはアルミニウムイオンを吸収、結合あるいは吸着によって捕捉する機能を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】請求項1、2、3及び4のいずれかにおいて、前記捕捉物質が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する吸収剤あるいは吸着剤であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】請求項1、2、3、4及び5のいずれかにおいて、前記捕捉物質が細孔または空隙を有する炭素材料を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】請求項1、2、3、4、5及び6のいずれかにおいて、前記捕捉物質が針状または繊維状物質からなる吸収剤あるいは吸着剤であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】請求項1、2及び4のいずれかにおいて、前記捕捉物質が錯体形成剤を含み、かつ炭素またはセバレータの表面に化学結合により固定されたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】請求項1、2、4及び8のいずれかにおいて、前記捕捉物質が、アセチルアセトン、エチレンジアミン四酢酸、1,10-フェナントロリン、1,2-ビス-(ジフェニルフォスフィン)エタン、2,2'-ビピリジン、フタロシアンから選択された一種以上を特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】請求項1、2、3及び4のいずれかにおいて、前記捕捉物質がアルカリ金属、アルカリ土類金属、珪素、アルミニウム、チタンより選択された一種以上の元素を有する金属酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項11】請求項1、2、3、4及び10のいずれかにおいて、前記捕捉物質が細孔径 $0.3\sim 0.5\text{ nm}$ のゼオライトからなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項12】請求項1、2、3、4、10及び11のいずれかにおいて、前記捕捉物質が多孔質表面または細孔構造を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項13】請求項1又は3において、前記捕捉物質がフッ化物イオンと塩を形成することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項14】請求項1、3及び13のいずれかにおいて、前記捕捉物質がアルカリ土類金属、銀またはスズのいずれか1種類以上の元素を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項15】請求項1、2、3、4、5、6、13及び14のいずれかにおいて、前記捕捉物質が、正極導電剤、負極、セバレータ表面及び/または電池缶壁に存在することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項16】請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14及び15のいずれかにおいて、前記捕捉物質がリチウムイオンを透過させる機能を有する固体電解質またはゲル電解質に含まれていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項17】請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15または16記載のリチウム二次電池を搭載した機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質二次電池、特にリチウム二次電池とそれを利用した民生用機器、電気自動車・電力貯蔵システムなどの産業用機器に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池を代表とする非水電解質二次電池は、鉛蓄電池やニッケル・カドミウム電池よりも高いエネルギー密度を有するため、近年ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコン、携帯用情報端末機器などの民生用機器に利用されている。また、最近は大気汚染の防止や電力エネルギーの有効利用などのニーズにより、電気自動車用や電力貯蔵用の電池として、リチウム二次電池が注目されている。ノート型パソコンや携帯用情報端末機器などの民生用機器、および電力貯蔵システム、電気自動車などの産業用機器に搭載されるリチウム二次電池では、その使用温度が $40\sim 80^\circ\text{C}$ の高温になる場合があるため、高温時に優れたサイクル特性をもつ電池が望まれている。一例として LiMn_2O_4 正極を用いたリチウム二次電池の場合は、正極活物質からのマンガンの溶出によるサイクル寿命の劣化が指摘されており、正極活物質結晶中のマンガ原子の一部または酸素原子の一部を異種元素へ置換によるスピネル型結晶構造の安定化(Journal of Electrochemical Society, 第143巻, 178ページ, 1996年; 191th Meeting of the Electrochemical Society, 講演番号84; 米国特許5-674-645), LiMn_2O_4 粒子の表

面へのリチウム-ホウ素ガラスあるいは有機分子保護膜の形成 (Journal of Power Sources, 104巻, 1997年, 13~25ページ; 米国特許5-695-887) などによるマンガン溶出防止方法が公知となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、高温サイクル試験後のリチウム二次電池の解体分析を行った結果、リチウム二次電池の高温劣化の原因は、(1)正極、電池容器、集電体から電解液へ溶出したリチウムイオン以外の陽イオンが負極へ吸着あるいは還元・析出することにより、負極の充放電を阻害していること、

(2)電解質の分解により発生したフッ化水素が正極活物質を腐食し、正極容量を低下させていることを突き止めた。(1)で原因となる金属は、正極活物質から溶出したマンガ、コバルト、ニッケル、鉄など、電池容器から溶出したニッケル、鉄、アルミニウムなど、集電体や電極タブから溶出したアルミニウム、銅、ニッケルなどが挙げられる。また(2)の反応過程によって、正極活物質からマンガ、コバルト、ニッケル、鉄などの金属が溶出すると、さらに(1)の機構により負極容量の低下が促進される。

【0004】本発明の目的は、実際に電池が使用される高温環境においても、長寿命かつ自己放電率の小さなリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池の構成を説明する。リチウム二次電池の正極は、正極活物質、導電剤、バインダー、集電体からなる。本発明で使用可能な正極活物質を化学式で表記すると、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 LiFeO_2 などのリチウム-金属複合酸化物、およびこれらの金属イオンの一部を異種元素に置換した材料である。正極活物質は一般に高抵抗であるため、導電剤として炭素粉末を混合することにより、正極活物質の電気伝導性を補っている。正極活物質と導電剤はともに粉末であるため、粉末にバインダーを混合して、粉末同士を結合させると同時に、この粉末層を集電体へ接着させている。導電剤は、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック、非晶質炭素などを使用することが可能である。導電剤の平均粒径を正極活物質粉末の平均粒径よりも小さくすると、導電剤が正極活物質粒子表面に付着しやすくなり、少量の導電剤によって正極の電気抵抗が減少する場合が多い。したがって、正極活物質の平均粒径に応じて導電剤を選択すれば良い。正極集電体は電解液に溶解しにくい材質であれば良く、アルミニウム箔が多用されている。正極活物質、導電剤、バインダー、および有機溶媒を混合した正極スラリーを、ブレードを用いて集電体へ塗布する方法、すなわちドクターブレード法により正極を作製できる。同様に、正極スラ

リー中に集電体を通過させる方法、すなわちディッピング法なども適用可能である。このように作製した正極を、加熱により有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって正極を加圧成形し、正極合剤と集電体を密着させる。

【0006】リチウム二次電池の負極は、負極活物質、バインダー、集電体からなる。本発明では、リチウムを電気化学的に吸蔵・放出可能な黒鉛や非晶質炭素を負極に利用可能であるが、充放電可能であれば負極活物質の種類・材料に制限がない。使用する負極活物質は一般に粉末状態で使用されることが多いので、それにバインダーを混合して、粉末同士を結合させると同時に、この粉末層を集電体へ接着させている。負極集電体はリチウムと合金化しにくい材質であることが条件であり、銅箔が多用されている。負極活物質、バインダー、および有機溶媒を混合した負極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法などによって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって負極を加圧成形することにより、負極を作製することができる。

【0007】上で作製した正極と負極の間に、ポリエチレン、ポリプロピレン、4フッ化エチレンなどの高分子系セパレータを挿入し、セパレータと電極に電解液を十分に保持させることによって、正極と負極の電氣的絶縁を確保し、正極と負極間でリチウムイオンの授受を可能とする。円筒型電池の場合は、正極、負極の間にセパレータを挿入した状態で捲回して電極群を製造する。セパレータの代わりに、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子にリチウム塩または非水電解液を保持させたシート状の固体電解質あるいはゲル電解質を使用することも可能である。また、電極を二軸で捲回すると、長円形の電極群も得られる。角型電池の場合は、正極と負極を短冊状に切断し、正極と負極を交互に積層し、各電極間にポリエチレン、ポリプロピレン、4フッ化エチレンなどの高分子系セパレータを挿入し、電極群を作製する。本発明は上で述べた電極群の構造に無関係であり、任意の構造に適用可能である。

【0008】作製した電極群はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製の電池容器へ挿入した後に、電解液を電極群へ浸透させる。電池缶の形状は、円筒型、偏平長円形型、角型などがあり、電極群を収納できれば、いずれの形状の電池缶を選択してもよい。本発明で使用可能な電解液の代表例として、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどを混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、あるいはホウフッ化リチウム(LiBF_4)を溶解させた溶液がある。本発明は、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されることなく、他の電解液も利用可能である。

【0009】上で述べた構成のリチウム二次電池の高温サイクル特性の劣化と自己放電率の増大を抑制するため

に、発明者らは鋭意検討した結果、以下で説明する新しい技術の開発に至った。

【0010】その第一の手段として、マンガンイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、銅イオン、アルミニウムイオンなどの陽イオンが負極へ到達する前に、吸着、錯体形成、還元・析出反応によって、それらの陽イオンを捕捉する捕捉物質を利用することである。第二の手段として、これらの陽イオンが負極に到達しても、吸着、錯体形成、還元・析出反応によって、負極容量低下をもたらす陽イオンを選択的に捕捉する捕捉物質を利用することである。第三の手段として、6フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウムなどの電解質に含まれる微量のフッ化水素を、中和、イオン交換、あるいは溶解度の低いフッ化物塩の生成反応によって捕捉できる捕捉物質を利用することである。

【0011】比表面積の大きな炭素材料を本発明に利用すると、電池内部で発生した陽イオンやフッ化物イオンからなる不純物を補足、除去することができる。その例として、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ あるいは細孔容積が 0.1 cc/g 以上となる活性炭がある。このような活性炭をセパレータや正極、負極の表面または内部に保持させる方法によって、電池劣化をもたらす陽イオンまたはフッ化物イオンが負極活物質粒子へ付着することを抑制することが可能となる。発明者らは比表面積の異なる炭素粉末を、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 F^- イオンを含む有機溶媒に浸漬し、炭素のイオン吸着量を測定した結果、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積が 0.1 cc/g 以上の活性炭の金属イオン吸着量が、負極活物質や正極導電剤に使用される黒鉛や非晶質炭素で得られる吸着量の $10\sim 1000$ 倍まで増大したことを確認した。活性炭の比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、本発明の効果が得られる。しかしながら、比表面積が大きくなると、電極活物質、活性炭、溶媒を含む混練物（スラリー）を電極集電体へ塗布する際に、活性炭の溶媒吸収量の増大に伴って混練物の粘度が上昇しやすくなり、塗布作業性が低下する。そのため、本発明の活性炭の好ましい比表面積の範囲は $1000\sim 10000\text{ m}^2/\text{g}$ である。細孔容積が 0.1 cc/g 以上となるとき、電池内部で発生した不純物除去に効果があり、望ましい細孔容積の範囲は $0.1\sim 10\text{ cc/g}$ である。活性炭の粒径は電池活物質サイズと同程度、またはそれよりも小さいと、電極活物質粒子間の空隙部分へ活性炭が充填されやすくなり、電極体積が小さくなるため、電池エネルギー密度を増大させることが可能となる。通常の電極活物質は、比表面積が $0.1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径が $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にあることが多い。このような電極活物質と活性炭を組み合わせる場合、比表面積が $1000\sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.1\sim 2\text{ cc/g}$ 、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の活性炭を負極に用いると、リチウム二次電池の高温サイクル特性の向上に効果

が顕著である。活性炭と同様な補足作用を有し、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積をもつ材料としてケッチェンブラック。本発明は活性炭やケッチェンブラックに限定されず、炭素粒子内部に細孔、または空隙を有する高比表面積の炭素であれば、電池内に存在する不純物の除去が可能である。無機材料からなる捕捉物質としては、シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナ、チタニア、あるいはアルミニウムを電解酸化処理により作製した多孔質アルミナ、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO などの塩基性酸化物を使用でき、これらは電池内部で発生した陽イオンやフッ化物イオンからなる不純物を補足、除去する作用を有する。シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナ、チタニア、多孔質アルミナを用いた場合、不純物の吸着量を高めるために、酸化物の比表面積は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが望ましい。

【0012】負極活物質への陽イオンの還元・析出反応を防止するための方法として、アスペクト比は2以上となる繊維状の形状をもつ炭素、またはそれらが結合した集合体を捕捉物質として負極に含有させることにより、陽イオンを選択的に捕捉物質へ固定できることを確認した。また、炭素繊維を破砕処理により、先端を尖鋭化した炭素繊維も、同様な効果が得られる。このような形状の炭素材料が、陽イオンを選択的に固定させる理由は未だ明確でないが、捕捉物質を負極表面より $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 突出させることにより、負極表面に電場勾配を発生させ、陽イオンをリチウムイオンよりも選択的に還元・固定させるものと推測される。

【0013】シリカゲル、多孔質アルミナ、活性アルミナ、アルミニウム表面を電解酸化処理により多孔質アルミナ層を形成させた材料、チタニア、ゼオライトなどの金属酸化物は絶縁性であるので、正極、負極、セパレータに含有させる他に、電解液中に添加しても良く、これらの金属酸化物への陽イオンまたはフッ化物イオンの捕捉が可能になる。活性炭、多孔質炭素、針状や繊維状の炭素などの炭素質の捕捉物質を使用するときは、いずれの材料も電気伝導性であるので、それらを電解液中に浮遊させると、正極と負極の内部短絡が発生する可能性がある。したがって、活性炭、多孔質炭素、炭素繊維などの捕捉物質は負極または負極に対向するセパレータ表面、電池隔壁に存在させて、上記の陽イオンとフッ化物イオンの捕捉物質を使用することが望ましい。またこれらの捕捉物質を負極に添加された場合、捕捉物質がリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能な非晶質炭素や黒鉛、あるいはリチウムイオンをほとんど吸蔵しないカーボンブラックや活性炭などの無定形炭素であっても、捕捉物質は負極活物質の充放電反応を阻害しない。酸素・窒素を配位子座としたアセチルアセトン、エチレンジアミン四酢酸、1,10-フェナントリン、1,2-ビス-(ジフェニルフォスフィン)エタン、2,2'-ビピリジン、フタロシアニンなどを、本発明の捕

捉物質として利用でき、正極や電池容器などから溶出した重金属イオンを補足することが可能となる。また、上記の錯体形成物質の一部に、ハロゲン、 $-NH_2$ 、 $-NR_2$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-NRRR$ 、(ただしRはアルキル基やフェニル基などの炭化水素基)などの官能基、水酸基、カルボニル基、カルボン酸基、1個以上ベンゼン環を有する芳香族置換基、アルキル基、アルケン基、アルキン基などの炭化水素基、芳香族置換基や炭化水素基に含まれる水素の一部を水酸基、カルボニル基、カルボン酸基へ置換した官能基を導入した一連の誘導体も使用できる。本発明では上記の他に、陽イオンと錯体を形成可能な物質であれば、上で列挙した物質例に限定されない。また、これらの錯体形成物質は電解液に溶解可能であれば、電解液に溶存させてもよいが、正極、負極、セパレータ、あるいは電池容器内壁に付着、または固定する方がより望ましい。たとえば、正極、セパレータ、負極表面に水酸基、カルボニル基、カルボン酸基などを形成させ、捕捉物質にも水酸基、カルボニル基、カルボン酸基などを導入し、縮合反応により捕捉物質を正極、セパレータ、負極表面へ固定することができる。特に、捕捉物質をポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系高分子からなるセパレータの内部または表面に保持させることにより、電解液へ溶出したリチウム以外の金属イオンが負極へ到達する直前に、あるいはプロトンが正極を腐食する前に、これらの陽イオンを捕捉することができるので望ましい。別の方法として、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素粒子表面に水酸基、カルボニル基、カルボン酸基などを形成させ、捕捉物質にも水酸基、カルボニル基、カルボン酸基などを導入し、縮合反応により捕捉物質を炭素粒子表面に固定し、その炭素粒子を正極、または負極に混合することによっても、本発明の効果が得られる。この方法を正極に適用した場合、正極活物質の表面酸素による捕捉物質の酸化反応を抑制しやすくなり、捕捉物質の作用の持続性が向上するので、より好ましい。以上で述べた方法によると、陽イオンとの錯体形成後も電解液へ錯体が溶出することがなくなるため、錯体が負極で分解して陽イオンが還元・析出し、負極の充放電反応を阻害することがなくなり、リチウム二次電池の高温サイクル特性の向上に好ましい。

【0014】電解液中に存在するフッ化水素の電離により発生したプロトン捕捉するためには、シリカ、シリカゲル、多孔質アルミナ、活性アルミナ、アルミニウム表面を電解酸化処理した多孔質アルミナ、チタニアあるいは $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 複合酸化物などの両性酸化物、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO などのアルカリ土類金属を含む塩基性金属酸化物、細孔構造を有するゼオライトを使用することができる。特に、上記の塩基性金属酸化物を用いた場合、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ を400~700℃で熱分解させることにより、酸化物1グラ

ム当たり0.1~1ミリモルの塩基点を酸化物表面に保持させることができる。 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Sr(OH)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ などの水酸化物塩を、シリカゲル、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 複合酸化物、ゼオライト、活性アルミナ、チタニア、多孔質アルミナなどの酸化物表面に保持させ、それを熱分解させた材料を用いると、プロトンを補足すると同時に他の不純物イオンの同時除去が可能となるので、不純物除去能力がさらに向上する。シリカ、シリカゲル、多孔質アルミナ、活性アルミナ、多孔質アルミナ、チタニアあるいは $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 複合酸化物、ゼオライトの表面に水酸基が存在する場合、その水酸基のプロトンをリチウムイオンで置換した材料を使用すると、電解液中に存在する不純物イオンが吸収された時に、リチウムイオンが電解液へ放出され、電解液中にプロトンが放出されることがないので、より望ましい不純物除去効果が得られる。塩基性酸化物をシリカ、シリカゲル、多孔質アルミナ、活性アルミナ、多孔質アルミナ、チタニアあるいは $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 複合酸化物、ゼオライトの表面に保持させる。と、上記の水酸基のプロトンをリチウムイオンへ交換する処理を省略でき、さらに望ましい。ゼオライトを捕捉物質として使用する場合、粒径や化学組成よりも最適な細孔径を有するゼオライトの選択が重要である。本発明ではゼオライトの細孔径を0.5nm以下に制限することにより、分子サイズの大きな電解液用溶媒がゼオライトへ吸着することを抑制し、不純物イオンを効率的に捕捉できるので、リチウム二次電池の高温サイクル特性の向上に効果的である。以上で述べた捕捉物質を正極または負極に含有させた場合、捕捉した金属、水素、フッ素などの不純物が酸化脱離される電位は、正極または負極の作動電位よりも高くなるように、正極、負極のそれぞれに別々の捕捉物質を選択すると、リチウム二次電池の高温サイクル特性の向上に効果がある。これらの無機系捕捉材料は絶縁性であるため、正極または負極に添加する場合、捕捉材料の添加量は合剤重量当たり、10%以下であり、5%以下であると電極単位重量当たりの充放電容量が、捕捉材料無添加の電極の充放電容量との差が5%以下に小さくなるため、本発明ではより望ましい。

【0015】フッ化物イオンを捕捉する場合は、陽イオンの捕捉物質と同様な材料が利用可能である。例えば、シリカゲル、多孔質アルミナ、活性アルミナ、アルミニウム表面を電解酸化処理により多孔質アルミナ層を形成させた材料、チタニア、ゼオライトなどがある。これらの物質は、高比表面積を有するため、フッ化物イオンの吸着やイオン交換による電解液からの除去が可能である。特に、細孔径が0.3~0.5nmのゼオライトが、分子サイズの大きな電解液用溶媒の吸着を抑制し、フッ化物イオンを効率的に捕捉し、リチウム二次電池の高温サイクル特性の向上に有効である。

【0016】上で列挙した無機系捕捉物質を正極または負極に添加する場合、これらの物質が絶縁性であるため、正極または負極に添加する場合、捕捉物質の添加量は合剤重量全重量に対してできるだけ少ない方がよい。本発明で不純物除去効果が認められた捕捉物質の添加量は合剤全体に対し0.1~10%の範囲である。捕捉物質の添加量が5%以下であると電極単位重量当たりの充放電容量が、捕捉材料を無添加の電極の充放電容量との差が5%以下に小さくなるため、本発明ではより望ましい。

【0017】フッ化物イオンを捕捉するための別の方法として、それと捕捉物質が反応した際に生成するフッ化物塩の溶解度が小さくなる捕捉物質に着目した。その結果、本発明者らはCa、Baなどのアルカリ土類金属または酸化物を負極合剤層の最表面またはセパレータ表面に保持させることにより、フッ化物イオンをMgF₂、CaF₂、BaF₂などのフッ化物塩として捕捉できることを見出した。アルカリ土類金属の酸化物の捕捉機構については、未だ明らかでないが、アルカリ土類金属-酸素結合が開裂し、アルカリ土類金属-フッ素結合が新たに生成すると推定される。アルカリ土類金属を負極に保持させる方法として、電解液中にマグネシウム、バリウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属の塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩などの塩を溶解させ、負極を充電することにより、負極合剤の最表面のみにアルカリ土類金属を析出させる電気化学的手段がある。このような方法によると、電解液と接する負極最表面にてフッ化物イオンを補足でき、捕捉物質を負極合剤内部に均一に分散させるよりも、少量の捕捉物質で補足効果が得られる。酸化物を負極、セパレータ、電池缶内壁に固定する場合は、アルカリ土類金属の塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物などを水やアルコールに溶解させ、その溶液を負極活物質、セパレータ、あるいは電池缶の内壁などに付着させた後に、大気中にて加熱乾燥することにより、アルカリ土類金属の酸化物を固定することができる。負極活物質の替わりに、負極活物質と比較して実際上リチウムイオンを吸蔵しないアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックをアルカリ土類金属塩を溶解させた溶液に浸漬し、その粉末を大気中あるいは酸素雰囲気中で加熱処理してアルカリ土類金属酸化物を保持させた粉末を負極合剤に添加しても、本発明の効果を得られる。

【0018】以上で説明したように本発明の捕捉物質は正極、負極、電解液、セパレータのいずれかに含有させると、リチウム二次電池内に存在する陽イオンやフッ化物イオンなどからなる不純物や副生成物を除去することが可能になり、リチウム二次電池の高温サイクル特性の向上に効果がある。また、本発明において捕捉物質の存在場所に特に制限はない。さらに、リチウムイオンを伝導させることができる固体電解質、ゲル状電解質にも本

発明は適用可能であり、捕捉物質を固体電解質、ゲル状電解質内に保持させると、リチウム二次電池の高温サイクル特性が改善される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下では、本発明の内容を実施例に基づいて詳細に説明する。ただし、本発明は下記の実施例によって何ら限定されることはなく、本発明の主旨を変更しない範囲で適宜変更が可能である。

【0020】（実施例1）本実施例で使用した正極活物質は、平均粒径20 μ m、最大粒径80 μ mのLiMn₂O₄粉末である。この正極活物質と天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンの1-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、充分に混練したものを正極スラリーとした。LiMn₂O₄、天然黒鉛、ポリフッ化ビニリデンの混合比は、重量比で90:6:4とした。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ20 μ mのアルミニウム箔からなる正極集電体の表面に塗布した。正極寸法は、幅54mm、長さ500mmである。この正極を100℃で2時間乾燥した。

【0021】負極は以下の方法で作製した。負極活物質は平均粒径5 μ m、比表面積5m²/gの非晶質炭素粉末であり、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出可能な材料である。本実施例の捕捉物質は、比表面積1000~3000m²/gの範囲にある5種類の活性炭であり、非晶質炭素と比較するとリチウムイオンをほとんど吸蔵・放出しない材料である。非晶質炭素、活性炭およびポリフッ化ビニリデンを、重量比87:3:10で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを添加して、充分に混練して5種類の負極スラリーを調製した。使用した捕捉物質は、比表面積が1000~1100m²/g、細孔容積が0.10~0.30cc/gの活性炭C2、比表面積が1450~1700m²/g、細孔容積が0.45~0.65cc/gの活性炭C3、比表面積が1600~1800m²/g、細孔容積が0.60~0.80cc/gの活性炭C4、比表面積が1800~2200m²/g、細孔容積が0.70~1.00cc/gの活性炭C5、比表面積が2800~3000m²/g、細孔容積が1.5~1.8cc/gの活性炭C6の5種類であり、活性炭の平均粒径は5種類とも20 μ m以下である。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10 μ mの銅箔からなる負極集電体の表面に塗布し、5種類の負極を作製した。負極寸法は、幅56mm、長さ560mmである。この負極を100℃で2時間乾燥した。

【0022】図1に、本発明の円筒型リチウム二次電池の断面構造を示す。電池の外寸法は、高さ85mm、直径18mmである。電極群は、正極1と負極2の間にセパレータ3を介して巻き取られた捲回式構造である。本実施例で使用したセパレータは、それぞれ厚さ25 μ mのポリエチレン製多孔質シートである。細孔径と気孔率はそれぞれ0.1~1 μ m、40~50%である。各電極の

上部に溶接した正極リード5と負極リード7は、それぞれ反対向きに取り付けられており、正極リード5は電池蓋6の底面へ、負極リード7は電池缶4の底面へ溶接した。電解液を缶開口部より導入し、安全弁19を設けた電池蓋6と電池缶4をパッキン10を介してかしめて電池を密閉した。使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒1リットルに、1モル相当の6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を含有する溶液である。

【0023】電池の電気化学的エネルギーは、電池蓋6と電池缶4より外部へ取り出すことができ、また再充電により蓄えることが可能になっている。この電池の平均放電電圧は3.7V、定格容量は0.9Ah、3.3Whである。活性炭C2を用いた本実施例のリチウム電池を*

*A11、活性炭C3を用いた本実施例のリチウム電池を
A12、活性炭C4を用いた本実施例のリチウム電池を
A13、活性炭C5を用いた本実施例のリチウム電池を
A14、活性炭C6を用いた本実施例のリチウム電池を
A15と表記する。

【0024】表1に、本実施例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。表中に、実施例毎に試験を行った電池番号、電池に使用した正極活物質、負極活物質および捕捉物質を記載した。また、容量維持率は初期放電容量に対する放電容量の割合であり、50、300、500サイクル時点での測定値を示した。放電電流は、定格容量を1時間で放電可能な放電電流値に設定した。

【0025】

【表1】

表 1

| 実施例 の番号 | 電池 番号 | 正極 活物質 | 負極 活物質 | 捕捉物質 の種類 | 容量維持率(%) | | |
|------------|----------|--|-----------|----------------------|----------|---------|---------|
| | | | | | 50サイクル | 300サイクル | 500サイクル |
| 実施例1 | A11 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性炭C2 | 83 | 77 | 70 |
| | A12 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性炭C3 | 94 | 79 | 75 |
| | A13 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性炭C4 | 94 | 82 | 78 |
| | A14 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性炭C5 | 94 | 83 | 78 |
| | A15 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性炭C6 | 95 | 84 | 79 |
| 実施例2 | A7 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | ケッチェンブラック | 82 | 83 | 78 |
| | A301 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | シリカゲル | 92 | 82 | 77 |
| | A302 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | ゼオライト | 85 | 85 | 80 |
| | A303 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性アルミナ | 88 | 85 | 79 |
| | A304 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | シリカゲル | 91 | 82 | 78 |
| 実施例3 | A305 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | ゼオライト | 93 | 84 | 81 |
| | A306 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性アルミナ | 95 | 88 | 79 |
| | A307 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | MgO | 95 | 85 | 80 |
| | A308 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | CaO | 94 | 85 | 80 |
| | A309 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | BaO | 94 | 82 | 79 |
| | A310 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | SiO ₂ | 93 | 86 | 75 |
| | A311 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | MgO担持シリカゲル | 97 | 87 | 84 |
| | A41 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤1 | 90 | 82 | 79 |
| | A42 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤2 | 94 | 85 | 80 |
| | A43 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤3 | 91 | 85 | 80 |
| 実施例4 | A44 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤4 | 92 | 85 | 78 |
| | A45 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤5 | 91 | 85 | 78 |
| | A46 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤6 | 95 | 85 | 77 |
| | A5 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤3 | 92 | 87 | 79 |
| | A6 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤3 | 93 | 85 | 78 |
| 実施例5 | A7 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤3 | 93 | 86 | 78 |
| | A81 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 炭素繊維(長さ2μm) | 91 | 84 | 79 |
| | A82 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 炭素繊維(長さ5μm) | 92 | 82 | 80 |
| 実施例6 | A83 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 炭素繊維(長さ10μm) | 93 | 83 | 80 |
| | A81 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 微体形成剤8 | 89 | 88 | 81 |
| | A82 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | Liイオン交換ゼオライト | 97 | 91 | 84 |
| 実施例7 | A101 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 塩化カルシウム | 91 | 88 | 79 |
| | A102 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 塩化バリウム | 89 | 88 | 80 |
| | A103 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 塩化カルシウム+アセチレンブラック | 90 | 87 | 81 |
| 実施例8 | A111 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | ゼオライト(細孔径0.3nm) | 90 | 85 | 79 |
| | A112 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | ゼオライト(細孔径0.5nm) | 91 | 88 | 79 |
| | A113 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | CaO担持ゼオライト(細孔径0.5nm) | 95 | 91 | 82 |
| 実施例9 | A12 | LiCoO ₂ | 天然黒鉛 | 活性炭C4 | 96 | 92 | 80 |
| | A13 | LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ | 天然黒鉛 | 活性炭C4 | 96 | 89 | 85 |
| 比較例1 | B11 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | なし | 68 | 15 | — |
| | B12 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | 活性炭C1 | 88 | 55 | — |
| 比較例2 | B2 | LiMn ₂ O ₄ | 非晶質炭素 | ゼオライト(細孔径0.7nm) | 85 | 72 | 60 |
| | B3 | LiCoO ₂ | 天然黒鉛 | なし | 86 | 70 | 62 |
| 比較例3 | B4 | LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ | 天然黒鉛 | なし | 84 | 69 | 58 |

【0026】なお、表1は、実施例1、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、および比較

例1、2、3記載のリチウム二次電池の60℃サイクル試験後に測定した容量維持率の一覧表である。したがっ

て、実施例1以外の場合に付いては、後述する。

【0027】(実施例2) 実施例1記載の活性炭の替わりに、比表面積 $1000\text{m}^2/\text{g}$ のケッチェンブラックを選択し、それを実施例1記載の負極活物質、ポリフッ化ビニリデンを用いて、同一仕様の負極を作製した負極寸法は、幅 5mm 、長さ 560mm である。この負極を 100°C で2時間乾燥した。負極以外は実施例1と同じとし、図1に示した円筒型リチウム二次電池を組み立てた。本実施例の電池の平均放電電圧は 3.7V 、定格容量は 0.9Ah 、 3.3Wh であり、この電池をA2と表記する。表1に、本実施例の電池の 60°C サイクル試験結果を示した。

【0028】(比較例1) 捕捉物質を用いていない点の他は、実施例1と同一仕様の正極、電解液、セパレータを用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本比較例では、負極を以下のように変更した。平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ の非晶質炭素粉末とポリフッ化ビニリデンを、重量比 $90:10$ で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅 5mm 、長さ 560mm である。この負極を 100°C で2時間乾燥した。本比較例の電池をB11とする。

【0029】つぎに、実施例1と同一仕様の正極、電解液、セパレータを用い、負極を以下のように変更して作製した。非晶質炭素粉末、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 、表面積が $600\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.05\sim 0.10\text{cc}/\text{g}$ の活性炭C1およびポリフッ化ビニリデンを、重量比 $87:3:10$ で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅 5mm 、長さ 560mm である。この負極を 100°C で2時間乾燥した。本比較例の電池をB12とする。表1に、本比較例の電池の 60°C サイクル試験結果を示した。

【0030】実施例1と2の電池A11、A12、A13、A14、A15、A2と比較例1の電池B11、B12について、充放電サイクル試験を実施した。図2に、初期放電容量に対する容量維持率のサイクル変化を示した。充電条件は、電流 0.3A 、終止条件は 4.2V 定電圧の5時間規制である。放電電流は 0.3A であり、電池電圧が 3.0V に到達するまで放電させた。試験環境温度は 60°C であった。比較例の電池B11の容量維持率は、サイクル数の増加とともに減少し、50サイクルの充放電後に初期容量の70%まで減少した。活性炭C1を負極に添加した電池B12の容量維持率も、300サイクル時に初期容量の55%まで減少した。本発明の電池A11、A12、A13、A14、A15、A2

では、容量維持率のサイクル劣化が小さく、500サイクルの充放電試験を経過しても、初期容量の70~79%の放電容量を維持した。

【0031】図3は、300サイクル時点での容量維持率を活性炭の比表面積に対してプロットした結果である。活性炭を負極に添加しない電池B11、比表面積が $600\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ と小さい活性炭C1を負極に添加した電池B12の場合、300サイクル後にそれぞれ15%、55%まで容量維持率が減少した。比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上の活性炭C2、C3、C4、C5、C6を用いた電池A11、A12、A13、A14、A15の場合、300サイクル経過後も初期容量に対して77~84%の放電容量を維持した。

【0032】(実施例3) 平均粒径 $2\mu\text{m}$ のシリカゲル、平均粒径 $2\mu\text{m}$ と細孔径 0.5nm のシリカ・アルミナからなるゼオライト、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の活性アルミナの3種類の捕捉物質から、一種類ずつをジメトキシエタンに分散させ、その溶液を厚さ $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製セパレータにコーティングし、室温で真空乾燥した。このような方法で不織布表面にシリカゲル、ゼオライト、活性アルミナを付着させた3種類のセパレータを製作した。正極、負極、電解液は、比較例1の電池B11と同一仕様のものを使用した。本実施例の3種類の不織布毎に、3種類の図1に示した円筒型リチウム二次電池を製作した。シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナを使用した電池を、それぞれA301、A302、A303と表記する。

【0033】上で使用した同一仕様のシリカゲル、ゼオライト、活性アルミナの3種類の捕捉物質から、一種類ずつをジメトキシエタンに分散させ、その溶液を比較例1と同一条件で作製した負極へ塗布し、乾燥しジメトキシエタンを除去した。これらの捕捉物質の添加量は非晶質炭素重量に対して3%とした。これらの3種類の負極のそれぞれに、比較例1記載の正極、セパレータ、電解液を組み合わせ、図1の円筒型リチウム二次電池を製作した。シリカゲル、ゼオライト、活性アルミナを使用した電池を、それぞれA304、A305、A306と表記する。

【0034】 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{O})\text{H}_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を 500°C で加熱することにより、シリカゲル表面に付着した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO を作製した。これらの4種類の酸化物をそれぞれボールミルで微粉化し、分級することにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ の酸化物粉末を調製した。これをジメトキシエタンに分散させ、比較例1記載の負極表面に塗布、乾燥し、4種類の負極を作製した。ここで使用した4種類の捕捉物質の添加量は、非晶質炭素重量に対して3%とした。正極、電解液、セパレータは比較例1と同一仕様のものを用い、図1に示した電池を作製した。50 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO を用いた電池を、それ

それA307、A308、A309A、A310と表記する。

【0035】上で用いたシリカゲルにMg(OH)₂水溶液を含浸させ、500℃で加熱することにより、シリカゲル表面に付着したMg(OH)₂をMgOへ変化させた。これをボールミルで微粉化し、分級することにより平均粒径10μmのMgO担持シリカゲル粉末を調製した。これをジメトキシエタンに分散させ、比較例1記載の負極表面に塗布、乾燥した。ここで使用した捕捉物質の添加量は、非晶質炭素重量に対して3%とした。正極、電解液、セパレータは比較例1と同一仕様のものを用い、図1に示した電池を作製した。この電池をA311と表記する。

【0036】本実施例で作製した11種類の電池の平均放電電圧は3.7V、定格容量は0.9Ah、3.3Whである。表1に、本実施例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0037】(実施例4)本実施例で使用した捕捉物質は、アセチルアセトン、エチレンジアミン四酢酸、1,10-フェナントロリン、1,2-ビス-(ジフェニルフォスフィン)エタン、2,2'-ビビリジン、フタロシアニンからなる6種類である。これらの物質を順に、錯体形成剤1,2,3,4,5,6と表記する。錯体形成剤1,2,3,4,5,6を含有する6種類の溶液を調製した。溶媒は、水、エタノール、ブタノール、ヘキサンから選択できる。それぞれの錯体形成剤を含む溶液を厚さ25μmのポリエチレン製セパレータ表面に塗布し、室温で真空乾燥して、16種類のセパレータを作製した。正極、負極、電解液は、比較例1と同一仕様のものを使用した。本実施例の16種類のセパレータ毎に、16種類の図1に示した円筒型リチウム二次電池を製作した。錯体形成剤1,2,3,4,5,6を使用した電池を、それぞれA41、A42、A43、A44、A45、A46と表記する。これらの電池の平均放電電圧は3.7V、定格容量は0.9Ah、3.3Whである。表1に、本実施例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0038】(実施例5)厚さ25μmのポリエチレン製セパレータ表面をプラズマ照射により表面に水酸基を形成させ、1,10-フェナントロリン(錯体形成剤3)のフェニル基にカルボン酸基を導入した。このカルボン酸基はチオニールクロライドで処理し、カルボン酸基-COOHを-COClへ変化させた。これとプラズマ処理したセパレータを接触させ、加熱により縮合反応を開始させ、セパレータ表面に1,10-フェナントロリン(錯体形成剤3)を固定した。正極、負極、電解液は、比較例1の電池B11と同一仕様のものを使用した。このセパレータを用いて、図1に示したものと同一構造のリチウム二次電池を作製した。本実施例の電池をA5と表記する。表1に、本実施例の電池の60℃サイ

クル試験結果を示した。

(実施例6)平均粒径2μmの黒鉛粉末を加熱酸化処理、またはプラズマ照射により表面に水酸基を形成させ、1,10-フェナントロリン(錯体形成剤3)の4または5の位置にある水素をカルボン酸基へ置換した。このカルボン酸基はチオニールクロライドで処理し、カルボン酸基-COOHを-COClへ変化させた。これとプラズマ処理した黒鉛粉末を接触させ、加熱により縮合反応を開始させ、黒鉛表面に1,10-フェナントロリン(錯体形成剤3)を固定した。実施例1のLiMn₂O₄粉末、本実施例で作製した黒鉛粉末、ポリフッ化ビニリデンの1-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、十分に混練したものを正極スラリーとした。LiMn₂O₄、捕捉物質を添加した黒鉛粉末、ポリフッ化ビニリデンの混合比は、重量比で90:6:4とした。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ20μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の表面に塗布し、実施例1と同一寸法の正極を作製した。負極、電解液、セパレータは、比較例1の電池B11と同一仕様のものを使用し、図1に示したものと同一構造のリチウム二次電池を作製した。本実施例の電池をA6と表記する。表1に、本実施例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0039】(実施例7)平均粒径2μmの黒鉛粉末を加熱酸化処理、またはプラズマ照射により表面に水酸基を形成させ、1,10-フェナントロリン(錯体形成剤3)の4または5の位置にある水素をカルボン酸基へ置換した。このカルボン酸基はチオニールクロライドで処理し、カルボン酸基-COOHを-COClへ変化させた。これとプラズマ処理した黒鉛粉末を接触させ、加熱により脱水縮合反応を発生させ、黒鉛表面に1,10-フェナントロリン(錯体形成剤3)を固定した。実施例1の非晶質炭素、本実施例で作製した黒鉛粉末、ポリフッ化ビニリデンの1-メチル-2-ピロリドン溶液を混合し、十分に混練したものを負極スラリーとした。非晶質炭素、捕捉物質を添加した黒鉛粉末、ポリフッ化ビニリデンの混合比は、重量比で87:3:10とした。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10μmの銅箔からなる負極集電体の表面に塗布し、実施例1と同一寸法の負極を作製した。正極、電解液、セパレータは、比較例1の電池B11と同一仕様のものを使用し、図1に示したものと同一構造のリチウム二次電池を作製した。本実施例の電池をA7と表記する。表1に、本実施例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0040】(実施例8)実施例1と同一仕様の正極、電解液、セパレータを用いて円筒型リチウム二次電池を作製した。本実施例では、捕捉物質としてアスベクト比が高い炭素繊維を使用し、負極を以下のように変更した。平均粒径5μmの非晶質炭素粉末とアスベクト比が異なる3種類の石油ピッチ系炭素繊維(直径1μm、長

さ2, 5, 10 μm)とポリフッ化ビニリデンを、重量比85:5:10で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して、3種類の負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10 μm の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅56mm、長さ560mmである。この負極を100°Cで2時間乾燥した。石油ピッチ系炭素繊維の長さが2, 5, 10 μm の順に、本実施例の電池をA81, A82, A83とする。表1に、本実施例の電池の60°Cサイクル試験結果を示した。

【0041】本実施例で使用した石油ピッチ系炭素繊維(直径1 μm , 10 μm)を破砕処理により、先端を尖鋭化した炭素繊維を用いた電池も試作した。その60°Cサイクル試験結果は、電池A83と同じであった。

【0042】(実施例9)比較例1の電池B11と同一仕様の正極、負極を用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例では、セバレータの代わりに固体電解質を用いた。エチレンオキサイドにオルトフェナントロリン(錯体形成剤8)を5重量パーセント混合し、それに紫外線を照射させてエチレンオキサイドを架橋重合させ、シート状固体電解質膜を作製した。本実施例で重合させたエチレンオキサイドの分子量は200000~300000とした。これに実施例1の電解液を添加して、ゲル状電解質膜を作製した。これと正極、負極を組み合わせて、図1の円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例の電池をA91とする。表1に、本実施例の電池の60°Cサイクル試験結果を示した。

【0043】実施例3で使用した同じ種類のゼオライトを1mol/dm³濃度のLiBF₄を含むプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートからなる電解液に1週間浸漬し、ゼオライト中に含まれるプロトンにリチウムイオンへ交換させた。これをろ過してゼオライトを回収し、それをLiBF₄を含まないプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に浸漬し、残留したLiBF₄を除去した。再度ゼオライトをろ過した後、真空乾燥し、リチウムイオン交換型のゼオライトを調製した。このゼオライトとエチレンオキサイドを混合し、その混合物に紫外線を照射させてエチレンオキサイドを架橋重合させ、シート状固体電解質膜を作製した。本実施例で重合させたエチレンオキサイドの分子量は200000~300000、ゼオライトの添加量はポリエチレンオキサイドに対して2%とした。これに実施例1の電解液を添加したゲル状電解質膜と実施例1記載の同一仕様の正極、負極を組み合わせて、図1の円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例の電池をA92とする。

【0044】(実施例10)比較例1の電池B11と同一仕様の正極、負極、セバレータを用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例では、電解液を以下のように変更した。電解液に塩化カルシウム、塩化バリウ

ムを1000ppm溶解させ、図1に示した円筒型リチウム二次電池を製作した。これを室温にて充電することにより、負極表面にカルシウム、またはバリウムを析出させた。電解液に塩化カルシウムを添加した本実施例の電池をA101、電解液に塩化バリウムを添加した本実施例の電池をA102とした。アセチレンブラックと炭酸カルシウムのエタノール溶液を混合し、それをろ過後に大気中、200~400°Cで乾燥し、カルシウム酸化物を固定したアセチレンブラック粉末を作製した。平均粒径5 μm 、比表面積5m²/gの非晶質炭素粉末、カルシウム酸化物固定アセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンを、重量比88:2:10で混合し、負極を作製した。この負極を用い、正極、セバレータ、電解液の仕様は変更せずに、図1に示した円筒型リチウム二次電池を製作した。この電池をA103とする。表1に、本実施例の3種類の電池の60°Cサイクル試験結果を示した。

【0045】(実施例11)実施例1と同一仕様の正極、セバレータ、電解液を用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例で使用したゼオライトは、細孔径が0.3, 0.5nm、平均粒径が5 μm のシリカ・アルミナからなるゼオライトであり、水、またはアルコール、1-メチル-2-ピロリドン、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネード、γ-ブチロラクトンなどの非水極性溶媒にゼオライトを分散させ、その溶液中に炭酸リチウム、塩化リチウムなどのリチウム塩を溶解させて、プロトンにリチウムイオンで交換したゼオライトを使用した。このゼオライトを負極に混合し、ゼオライト混合負極を作製した。負極合剤の重量組成は非晶質炭素:ゼオライト:バインダー=87:3:10として、厚さ10 μm の銅箔に塗布、プレス後に負極として使用した。平均細孔径が0.3, 0.5nmのゼオライトを添加した本実施例の電池を、それぞれA111, A112とする。表1に、本実施例の電池の60°Cサイクル試験結果を示した。

【0046】上で用いたゼオライトにCa(OH)₂水溶液を含浸させ、500°Cで加熱することにより、ゼオライト表面に付着したCa(OH)₂をCaOへ変化させた。これをボールミルで微粉化し、分級することにより平均粒径10 μm のCaO被覆ゼオライト粉末を調製した。これをジメトキシエタンに分散させ、比較例1記載の負極表面に塗布、乾燥した。ここで使用した捕捉物質の添加量は、非晶質炭素重量に対して3%とした。正極、電解液、セバレータは比較例1と同一仕様のものを用い、図1に示した電池を作製した。この電池をA113と表記する。

【0047】(比較例2)実施例11で使用したゼオライトの細孔径が0.7nmへ変更し、シリカ・アルミナの組成と平均粒径は同じ捕捉物質を、実施例11と同様な工程で負極へ添加した。実施例11と同一仕様の正

極、セパレータ、電解液を用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本比較例の電池を、それぞれB2とする。表1に、本実施例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0048】(実施例12) 本実施例では正極活物質を LiMn_2O_4 から平均粒径10 μm の LiCoO_2 へ変更し、その他の正極作製条件は実施例1と同一とした。負極は以下の方法で作製した。平均粒径3 μm の天然黒鉛粉末、実施例1記載の活性炭C4、ポリフッ化ビニリデンを、重量比87:3:10で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10 μm の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅56mm、長さ560mmである。この負極を100℃で2時間乾燥した。実施例1と同一仕様のセパレータ、電解液を用い、実施例1と同じ方法で図1の円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例の電池をA12と表記する。これらの電池の平均放電電圧は3.7V、定格容量は1.4Ah、5Whである。表1に、本実施例の電池の60℃

サイクル試験結果を示した。

【0049】(比較例3) 捕捉物質を用いていない点の他は、実施例12と同一仕様の正極、電解液、セパレータを用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本比較例では、負極を以下のように変更した。平均粒径3 μm の天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを、重量比90:10で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10 μm の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅56mm、長さ560mmである。この負極を100℃で2時間乾燥した。本比較例の電池をB3とする。表1に、本比較例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0050】(実施例13) 本実施例では正極活物質を LiMn_2O_4 から平均粒径10 μm の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ へ変更し、その他の正極作製条件は実施例1と同一とした。負極は以下の方法で作製した。平均粒径3 μm の天然黒鉛粉末、実施例1記載の活性炭C4、ポリフッ化ビニリデンを、重量比87:3:10で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10 μm の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅56mm、長さ560mmである。この負極を100℃で2時間乾燥した。実施例1と同一仕様のセパレータ、電解液を用い、実施例1と同じ方法で図1の円筒型リチウム二次電池を製作した。本実施例の電池をA13と表記する。これらの電池の平均放電電圧は3.6V、定格容量は1.6Ah、5.8Whである。表1に、本実施例

の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0051】(比較例4) 捕捉物質を用いていない点の他は、実施例13と同一仕様の正極、電解液、セパレータを用いて円筒型リチウム二次電池を製作した。本比較例では、負極を以下のように変更した。平均粒径3 μm の天然黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンを、重量比90:10で混合し、有機溶媒として1-メチル-2-ピロリドンを追加して、十分に混練して負極スラリーを調製した。このスラリーを、ドクターブレード法によって、厚さ10 μm の銅箔からなる負極集電体の表面に塗布した。負極寸法は、幅56mm、長さ560mmである。この負極を100℃で2時間乾燥した。本比較例の電池をB4とする。表1に、本比較例の電池の60℃サイクル試験結果を示した。

【0052】(実施例14) 実施例3、4、5、6、7、8、9、10、11の電池A301、A302、A303、A304、A305、A306、A307、A308、A309、A310、A311、A41、A42、A43、A44、A45、A46、A47、A48、A49、A410、A411、A412、A413、A414、A415、A416、A5、A6、A7、A81、A82、A83、A91、A92、A101、A102、A103、A111、A112、A113について、充放電サイクル試験を実施した。充電条件は、電流0.3A、終止条件は4.2V定電圧の5時間規制である。放電電流は0.3Aであり、電池電圧が3.0Vに到達するまで放電させた。試験環境温度は60℃であった。本発明の電池では、いずれの場合も容量維持率のサイクル劣化が小さく、500サイクルの充放電試験を経過しても、初期容量の75~83%の放電容量を維持し、比較例1、2の電池B11、B12、B2のいずれよりも容量低下が小さいことがわかった。

【0053】(実施例15) 正極活物質が LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の場合、比較例3、4の電池B3、B4の容量維持率は、サイクル数の増加とともに減少し、300サイクルの充放電後に初期容量の約70%まで減少した。これらの電池に対応する本発明の電池A12、A13では、放電容量のサイクル劣化が小さく、500サイクルの充放電試験を経過しても、初期容量の85~90%の放電容量を維持した。

(実施例16) 実施例1の LiMn_2O_4 を LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiFeO_2 へ変更し、同一合剤組成で4種類の正極を作製した。負極に非晶質炭素と活性炭C3、厚さ25 μm のポリエチレン製セパレータを使用し、図1に示した4種類の円筒型リチウム二次電池を製作した。これらの4種類の60℃のサイクル試験を行うと、いずれの電池も300サイクル時点で容量維持率が85~90%の範囲にあり、本発明の捕捉物質(活性炭C4)による高温サイクル寿命の改善を確認した。

【0054】(実施例17) 実施例1の電池A11、A12、A13、A14、A15と比較例1の電池B11、B12について、実施例2記載の充電条件に従い、25℃にて電池を定格容量まで充電し、50℃にて放置試験を行った。30日経過後に、電池を25℃にて放電し、ついで充放電を3サイクル行い、各電池の放電容量を測定した。放置試験前の容量を100%とし、それに対する放置後の容量の割合を計算し、各電池の放置後の容量回復率を求めた。その結果、実施例1の電池A11、A12、A13、A14、A15の容量回復率は、順に92、93、93、95、93であったが、比較例1の電池B11、B12の容量回復率はそれぞれ40、58%であった。本発明の結果より、本発明の活性炭からなる捕捉物質を利用することにより、リチウム二次電池の高温保存特性も向上することが明らかになった。

【0055】(実施例18) 実施例1と同様な手順で、長さ5000mm、幅150mmの正極、および長さ5100mm、幅155mmの負極を作製した。本実施例では、実施例1の電池A13と同一組成の負極合剤を調製し、負極を作製した。図4に、本実施例の円筒型リチウム二次電池の断面構造を示す。電池の外寸法は、高さ200mm、直径50mmである。電極群は、正極1と負極2の間にセパレータ3を介して巻き取られた捲回式構造をもつ。本実施例で使用したセパレータは、厚さ40μmのポリエチレン製シートである。細孔径と気孔率がそれぞれ0.1~10μm、気孔率が40~50%の構造を有している。各電極の上部に溶接した正極リード5と負極リード7は、それぞれ反対向きに取り付けられており、各電極につき10本の帯状リードを作製した。ついで、正極リード5と負極リード7はそれぞれ一括して、正極端子8、負極端子9へ溶接した。正極端子8と負極端子9は、ポリプロピレン製パッキン12により絶縁をした状態で、電池蓋11に取り付けた。管状のアルミニウム製電池缶18と電池蓋11をレーザー溶接した後、内圧開放のベントと注液口の封止を兼ねた安全弁30を電池蓋11から取り外した状態で、電池内部へ電解液を注入する。その後、安全弁30を電池蓋11に取り付け、電池を密閉した。ベントは、2個の管状部品間にアルミニウムの薄膜を挟み込んだ密封構造をとり、電池内部の圧力が3~7気圧に達したときに、アルミニウム箔が破裂した電池内部に蓄積したガスが開放される。使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒1リットルに、1モル相当のホフワリチウム(LiBF₄)を含有する溶液である。本実施例では電解質をLiPF₆からLiBF₄へ変更したが、電解質はLiPF₆を使用しても、以下で述べる同様な効果が得られる。また、その他の電解質や2種類以上の電解質の混合物を使用しても同じ結果が得られる。

【0056】電池の電気化学的エネルギーは、正極端子8と負極端子9より外部へ取り出すことができ、また再

充電により蓄えることが可能になっている。この電池の平均放電電圧は3.7V、定格容量は27Ah、100Whである。本実施例の電池をA18と表記する。

【0057】(実施例19) 実施例18と同一仕様のリチウム二次電池A18を96個製造し、8個の電池A18からなる組電池を12個製作した。この組電池全てを直列接続した組電池モジュールを電気自動車へ搭載した。組電池モジュールは、電気自動車の車体底面に設置した。アクセルを操作すると、組電池モジュールの制御装置が作動し、組電池モジュールから駆動用モータへの電力供給量を制御できる。本実施例の電気自動車をE19と表記する。

【0058】(比較例5) 比較例1の電池B11と同じ仕様の材料を用い、同一組成の正極・負極合剤を作製し、長さ5000mm、幅150mmの正極、および長さ5100mm、幅155mmの負極を作製した。比較例1のセパレータ、電解液を用い、図4に示した円筒型リチウム二次電池を作製した。電池の外寸法は、高さ200mm、直径50mmである。使用した電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等体積混合溶媒1リットルに、1モル相当のホフワリチウム(LiBF₄)を含有する溶液である。この電池の平均放電電圧は3.7V、定格容量は27Ah、100Whである。本実施例のリチウム二次電池をB5と表記する。

【0059】(比較例6) 比較例5の電池B5を用い、実施例18と同様な構成の組電池モジュールを製作した。このモジュールを電気自動車へ搭載した。本比較例の電気自動車をF6と表記する。

【0060】(実施例20) 電気自動車E19、F5の走行試験を行った。組電池モジュール41を1回充電した際に、電気自動車の最大走行距離は200kmである。本発明の組電池モジュールを搭載した電気自動車E19の場合、最大走行距離が160km以下になる充放電回数は300回であった。一方、比較例5の組電池モジュールを搭載した電気自動車F5では、110回の充電・走行の繰り返しにより走行距離が160km以下となり、本発明の電気自動車E19の方が優れていた。また、エンジンと電池を併用したハイブリッドタイプの電気自動車に関しても、本発明の電池を用いると、同様な効果が得られた。

【0061】(実施例21) 実施例18で製造した8個のリチウム二次電池A18を直列接続した組電池を4セット製造し、各組電池をさらに直列接続した電源を製作した。これを医療介護用車椅子へ搭載した。本実施例の医療用車椅子をM21とする。比較例4で製造した32個のリチウム二次電池B4を用い、同様な構成の電源を製作した。これを医療介護用車椅子へ搭載した。本実施例の医療用車椅子をN21とする。医療介護用車椅子を100%充電した状態で、外気温40℃の場所に放置し、自己放電率の測定を行った。その結果、30日間放

置したとき医療用車椅子M20の電源の自己放電率は2%、本発明の電池を利用しない医療介護用車椅子N21の電源の自己放電率は20%に達した。本実施例の結果より、本発明のリチウム二次電池は高温環境下においても自己放電の小さく、耐久性に優れていることが明らかになった。

【0062】（実施例22）実施例1で製造した6個の単電池A13を直列接続した組電池を搭載した液晶フルカラーディスプレイ付きノート型パソコンを製作した。本発明の電池A13を搭載したパソコンをP1とする。比較例1で製造した8個の単電池B11を直列接続した組電池を搭載した液晶フルカラーディスプレイ付きノート型パソコンを製作した。比較例1の電池B11を搭載したパソコンをP2とする。両者を環境温度35℃で使用したとき、P1は3年間で使用時間が4時間から2時間まで減少したが、P2は1年間で使用時間が2時間まで減少した。本発明のリチウム二次電池を使用することにより、高温環境下においても耐久性に優れたパソコンを提供できた。

【0063】実施例1、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16に示した正極活物質、負極活物質、電解液、捕捉物質の組合せでリチウム二次電池を製作し、携帯電話、小型情報端末機器、ビデオカメラ、大型電子計算機、電動工具、掃除機、エアコン、バーチャルリアリティの機能などを持ったゲーム機器、電動式自転車、医療介護用歩行補助機、医療介護用移動式ベッド、エスカレーター、エレベーター、フォークリフト、ゴルフカート、非常用電源、ロードコンディショナー、電力貯蔵システムなどの製品に適用することができる。本発明の捕捉物質を添加しない電*

*池と比較して、本発明の電池を用いることにより、上で列挙した機器の高温寿命が改善される。

【0064】以上のように、正極、電池容器、集電体から溶出した金属イオン、および電解質から発生したフッ化水素などからなる不純物や副生成物を除去する手段として、本発明の捕捉物質を正極、負極、セパレータ、及び/または電解液に含有させることにより、リチウム二次電池内に存在する不純物や副生成物を除去し、高温環境下においても長寿命なリチウム二次電池を提供することが可能となる。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、高温環境下においても長寿命なリチウム二次電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の円筒型リチウム二次電池の構成を示す図である。

【図2】実施例1と比較例1のリチウム二次電池の容量維持率のサイクル変化を示す。

【図3】実施例1と比較例1のリチウム二次電池について、負極に添加した活性炭の比表面積と電池の容量維持率の関係を示す。

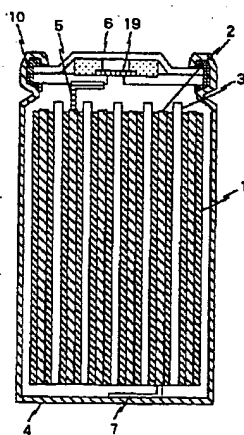
【図4】本発明の実施例の円筒型リチウム二次電池の構成を示す図である。

【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…セパレータ、4、18…電池缶、5…正極リード、6、11…電池蓋、7…負極リード、8…正極端子、9…負極端子、10、12…パッキン、19、30…安全弁。

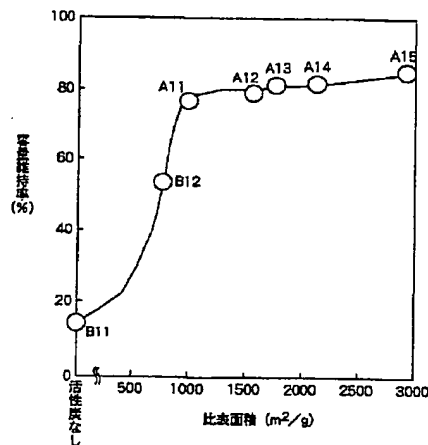
【図1】

図 1



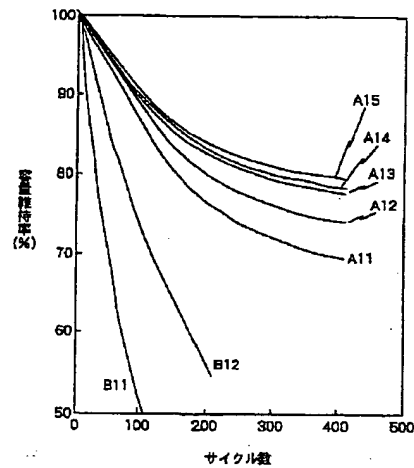
【図3】

図 3



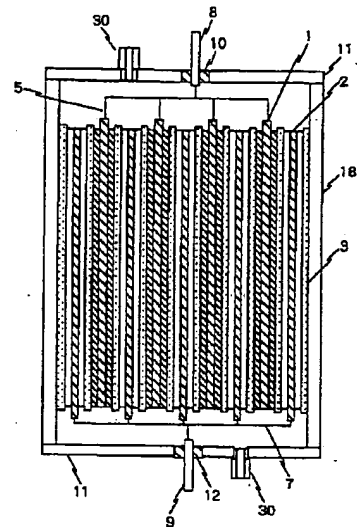
【図2】

図 2



【図4】

図 4



フロントページの続き

- (72)発明者 安藤 寿
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 西村 伸
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 4G066 AA04B AA13B AA15B AA16B
AA20B AA21B AA22B AA23B
AA61B AB05D AB10D AB11D
AB19D BA01 BA16 BA22
BA26 FA14
5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL06 AM00
AM03 AM05 AM07 AM11 CJ00
DJ02 DJ04 DJ08 EJ01 EJ04
EJ05 EJ11 HJ06 HJ07
5H031 AA00 BB00 BB02 CC01 EE01
EE02 EE04 HH00 HH09